

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКОЙ**

**В.В. Машнич, Е.В. Францина, М.В. Майлин**

Научный руководитель – научный сотрудник Е.В. Францина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Увеличение спроса на зимние и арктические виды дизельного топлива подразумевает соответствие топлив требованиям стандартам по низкотемпературным свойствам, таким как температура застывания, температура помутнения и предельная температура фильтруемости. Для получения топлива, соответствующего стандартам необходимо подбирать качественное сырье, совершенствовать технологию получения дизельного топлива, а также добавлять присадки.

Дизельные топливные композиции – это сложные химические системы, состоящие из углеводородов различных гомологических групп. Из-за сложного химического состава в дизельных топливных композициях возможно возникновение межмолекулярных взаимодействий, обусловленных разнополярностью углеводородов различной природы и присадок, которые, в свою очередь, приводят к образованию молекулярных ассоциатов и комплексов, оказывающих влияние на свойства и эксплуатационные характеристики. Наличие таких ассоциатов и комплексов обуславливает неаддитивность эксплуатационных свойств дизельных композиций.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных характеристик является использование депрессорных присадок, добавление которых в небольших количествах, позволяет снизить температуру застывания дизельного топлива.

Для каждого топлива необходимо учитывать его приемистость к конкретной присадке, зависящей от ее химического состава, строения молекул, концентрации, а также от фракционного состава и соотношения углеводородных структур топлива.

За основу был взят адсорбционный механизм, согласно которому, депрессоры адсорбируются поверхностью н-парафинов, кристаллизующихся из ДТ при снижении температуры, что препятствует их агрегации в крупные кристаллы и выпадению в осадок. Углеводороды по восприимчивости к депрессорам располагаются в следующей последовательности: н-парафины > ароматические углеводороды > изопарафины и нафтенны.

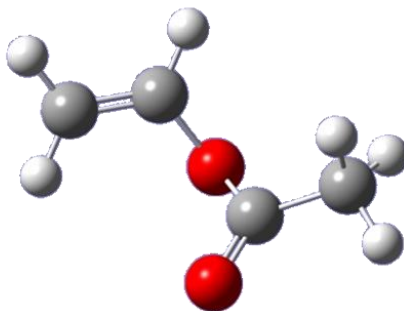
Понимание механизма действия депрессорных присадок в дизельных топливах позволит прогнозировать оптимальную концентрацию добавляемой присадки для придания топливам низкотемпературных свойств, отвечающих современным требованиям.

Целью данного исследования является изучение влияния межмолекулярных взаимодействий между углеводородами, входящих в состав дизельного топлива и депрессором, приводящих к образованию межмолекулярных комплексов, оказывающих влияние на свойства и эксплуатационные характеристики топлива. Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного комплекса Gaussian при стандартных условиях – 298 К и 0,1 МПа.

Депрессорные присадки не препятствуют зарождению кристаллов парафинов, а замедляет процесс кристаллизации за счет препятствия росту данных кристаллов. В углеводородной системе образуется коллоидный раствор с множеством мелких центров кристаллизации, рост которых затруднен из-за межмолекулярных взаимодействий присадки с парафиновыми углеводородами.

Решающую роль в кристаллизации н-алканов в присутствии депрессоров при понижении температуры дизельного топлива играют межмолекулярные взаимодействия как между молекулами н-алканов, так и н-алканов с молекулами депрессора [1]. С целью выявления механизма действия присадок были рассчитаны энергии межмолекулярных взаимодействий молекул депрессора с н-алканами и энергии взаимодействия между молекулами н-алканов.

На низкотемпературные свойства дизельного топлива наибольшее влияние оказывают концентрация присадки, содержание парафинов нормального строения, а также содержание ароматических углеводородов. В рамках данной работы были проведены квантово-химические расчеты для следующих молекул и комплексов: н-алкан, ароматика, депрессор, комплекс «н-алкан – н-алкан», комплекс «н-алкан – ароматика», комплекс «н-алкан – депрессор», комплекс «ароматика – депрессор». В расчетах энергии взаимодействия между углеводородами дизельного топлива и молекулами депрессора был использован фрагмент молекулы присадки на основе винилацетата, представленный на рисунке. Углеводороды рассматривались от C<sub>10</sub> до C<sub>22</sub>. Полученные значения представлены в таблице 1,2.



*Рис. Структура фрагмента депрессорной присадки на основе винилацетата*

Таблица 1

## Энергия взаимодействия н-алкан – присадка

Н-алкан- винилацетат	Е, кДж/моль·К	Г, кДж/моль	Н-алкан- н-алкан	Е, кДж/моль·К	Г, кДж/моль
C10	7,45	-4,10	C10	7,59	-0,68
C12	7,56	-2,37	C12	7,62	-2,06
C13	3,98	-26,99	C13	7,64	-2,68
C14	4,13	-26,65	C14	7,66	-3,30
C15	3,95	-27,76	C15	7,68	-3,92
C16	3,64	-30,45	C16	7,69	-4,53
C17	3,64	-30,49	C17	7,71	-5,15
C18	4,03	-23,71	C18	7,72	-5,77
C19	3,59	-30,92	C19	7,74	-6,39
C20	4,02	-23,73	C20	7,76	-7,01
C21	3,58	-31,06	C21	7,78	-7,62
C22	3,58	-31,09	C22	7,79	-8,24

Из данных таблицы 2 можно наблюдать, что энергия взаимодействия н-алканов между собой незначительно возрастает с увеличением длины цепи. Обратная зависимость наблюдается в комплексах «Н-алкан – винилацетат». Энергия взаимодействия уменьшается с 7,45 до 3,58 кДж/моль. Для бимолекулярных комплексов н-алканов наблюдаются наибольшее значение энергии взаимодействия. Это связано с тем, что температура застывания тем выше, чем больше содержание н-алканов в смеси.

При добавлении депрессорной присадки в дизельное топливо наблюдается снижение энергий межмолекулярных взаимодействий для н-алканов, что свидетельствует о том, что введение присадки уменьшает температуры застывания.

Таблица 2

## Энергия взаимодействия ароматика – присадка

Ароматика- винилацетат	Е, кДж/моль·К	Г, кДж/моль	Ароматика- н-алкан	Е, кДж/моль·К	Г, кДж/моль
C10	5,92	-17,03	C10	-210,53	-345,46
C12	4,00	-27,22	C12	-356,28	-450,17
C13	4,13	-26,23	C13	-429,12	-502,21
C14	4,15	-26,54	C14	-501,98	-554,27
C15	4,77	-22,82	C15	-574,82	-606,30
C16	3,59	-30,89	C16	-647,66	-658,33
C17	3,59	-30,93	C17	-720,50	-711,54
C18	3,87	-29,37	C18	-793,36	-763,32
C19	3,61	-30,73	C19	-866,21	-815,33
C20	3,59	-30,85	C20	-939,05	-867,32
C21	3,59	-30,99	C21	-1011,89	-919,35
C22	3,59	-30,99	C22	-1084,74	-971,53

Энергия взаимодействия комплексов «ароматика – н-алкан» меньше, чем энергия межмолекулярного взаимодействия н-алканов между собой, следовательно, высокое содержание ароматики, являющейся растворителем для н-алканов, будет снижать температуру застывания дизельного топлива.

В результате проведенных исследований энергии взаимодействия между углеводородами дизельного топлива и молекулами депрессора был выявлен механизм действия депрессорных присадок. Центрами кристаллизации н-алканов в дизельном топливе при добавлении присадок являются комплексы молекул н-алканов с фрагментами полимолекулярной цепи депрессора. Наличие таких центров кристаллизации ведет уменьшению размеров и изменению формы кристаллов н-алканов, выделяющихся при снижении температуры топлива. При низком содержании н-алканов и достаточном количестве центров для образования комплексов с н-алканами в молекулах депрессора возможно снижение не только температуры застывания топлива, но и температуры помутнения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

## Литература

1. Farazmand S. et al. 2016. "The effects of additives on the reduction of the pour point of diesel fuel and fuel oil." Petroleum Science and Technology. 34(17-18): 1542-1549. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1200082>.